

1/7/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012095184 **Image available**

WPI Acc No: 1998-512095/ 199844

Secondary battery for portable electronic devices - has cathode which uses intermetallic compound with any one of metallic elements chosen from aluminium, germanium, lead, silicon, tin, zinc and semimetals as its active material

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 10223221	A	19980821	JP 9726637	A	19970210	199844 B
-------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9726637 A 19970210

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 10223221	A	9	H01M-004/38		
-------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 10223221 A

The battery has a cathode (1) and an anode (3) whose active material occludes and releases lithium ion. An intermetallic compound with one or more kinds of element is used as the cathode active material. The elements are chosen from Al, Ge, Pb, Si, Zn, Sn and other metals or a semimetal.

ADVANTAGE - Increases discharge capacitance of cathode. Offers cathode with excellent cycle characteristic. Provides battery with high volume and energy density.

Dwg.1/3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-223221

(43)公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38
10/40

H 0 1 M 4/38
10/40

Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-26637

(22)出願日 平成9年(1997) 2月10日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 三宅 直人

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 森 吉彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量、高エネルギー密度を有する二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を負極活物質に用いた二次電池であり、特に前記負極活物質が低結晶性又は非晶質である二次電池である。

【効果】 炭素負極を用いた二次電池よりも遥かに高容量、高エネルギー密度であり、かつ合金負極を用いた二次電池よりもサイクル特性が優れている二次電池が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を用いる事を特徴とする二次電池。

【請求項2】 負極活物質に用いる前記金属間化合物が低結晶性である事を特徴とする、請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 負極活物質に用いる前記金属間化合物が非晶質である事を特徴とする、請求項1記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを吸蔵、放出する活物質を有する正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型、軽量かつ高エネルギー密度である事が望まれている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケル-カドミウム電池が用いられてきたが、両者とも小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水電解液二次電池が注目され、リチウムを負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特徴を有するものである。しかし、この非水電解液二次電池では、充放電サイクルの進行に伴い、充放電時にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、正極に到達して内部短絡に至る可能性が高くなる欠点があり、実用化への大きな障害となっている。

【0003】そこで、リチウムをインターカレート又はドーピングする炭素材料を負極活物質（以下、炭素負極という）に用いた種々の非水電解液二次電池が提案された。炭素材料については、インターカレーションを利用したものとして、黒鉛層間化合物を負極として用いることが、例えば特開昭59-143280号公報に記載されている。また、ドーピング現象を利用した負極材料として、樹脂焼成体やコークス等の炭素質材料を用いることが、特開昭58-35881号公報、特開昭58-209864号公報、特開昭59-173979号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-13282号公報、特開平2-66856号公報などに記載され

ている。実際に、黒鉛や難黒鉛化炭素を負極活物質に用いた二次電池が実用化されている。

【0004】また、Al, Ge, Si, Sn, Zn, Pbなどの金属又は半金属は、リチウムと合金化する事が公知化されており、これらの合金化された負極活物質（以下、合金負極という）に用いた二次電池が検討されている。このような二次電池は、高容量かつ高エネルギー密度であり、炭素負極よりも多くのリチウムイオンを吸蔵、放出できるため、炭素負極を用いた場合に比べると、高容量かつ高エネルギー密度な二次電池を得ることができるが、サイクル特性が悪いため実用化に至っていない。

【0005】最近では、炭素負極よりも高容量、かつサイクル寿命が長い二次電池の開発が試みられており、負極材料として鉄珪化物、ニッケル珪化物、マンガン珪化物を用いたものが開示されている（特開平5-159780号公報、特開平8-153517号公報、特開平8-153538号公報）。また、 Mg_2Ge や $NiSi_2$ などの CaF_2 型構造金属間化合物が負極材料として高容量である事が、第36回電池討論会にて公知化されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、携帯型電子機器の高性能化や小型化は今後も続くと考えられ、二次電池の更なる高容量化、高エネルギー密度化が望まれている。そこで本発明の目的は、従来知られているリチウム、或いはリチウムと合金化する金属又は半金属を負極活物質に用いた二次電池と同等の容量及びエネルギー密度を有し、かつ従来の炭素材料を負極活物質に用いた二次電池と同等のサイクル特性を有する優れた二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するためになされたものである。即ち、本発明は、リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を用いる事を特徴とする二次電池、及び負極活物質に用いる前記金属間化合物が低結晶性である事を特徴とする二次電池、及び負極活物質に用いる前記金属間化合物が非晶質である事を特徴とする二次電池を提案するものである。

【0008】本発明の二次電池は、従来の合金負極を用いた二次電池よりもサイクル特性が遥かに優れ、また炭素負極よりも容量、エネルギー密度に優れており、これら両者の長所を有しているのである。この理由としては、合金負極では繰り返して充放電した時に活物質の微結晶化、微粉化がみられるが、本発明の二次電池では、

Al, Ge, Si, Sn, Zn, Pbなどリチウムと合金化する元素の周りにリチウムと合金化しにくい他の元素が存在する事で、上記のような微結晶化、微粉化が抑制されている事によると推察している。リチウムと合金化しにくい元素としては、B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V, Wなどが挙げられる。

【0009】また、本発明に用いる金属間化合物は低結晶性ないしは非晶質である事がより望ましい。低結晶性とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、最も強度の強いピークの半値幅が、 2θ 値で 0.6° 以上である事を言う。また、ここで言う非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものであり、結晶性のピークを有してもよい。低結晶性又は非晶質である金属間化合物を用いる事で、繰り返し充放電に伴う活物質の微結晶化及び、又は微粉化がほとんど起きないため、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0010】本発明の二次電池の基本構成要素としては、リチウムを吸蔵、放出できる活物質からなる負極と正極、及びリチウムイオン移動媒体が挙げられる。本発明の二次電池に用いる負極活物質である金属間化合物を具体的に例示するが、特に限定はされない。Alを含有するものとしては、AlAs, Al₂Au, AlAu₂Mn, Al₂Ca, Al₂Ce, β -AlCo, γ' -AlCo₃, AlCr₂, θ -Al₂Cu, AlCu₂Mn, Al₃Er, AlFe, AlFe₃, Al₃Ho, Al₂La, Al₃Mg₄, Al₈Mg₅, AlMo₃, AlNb₃, AlNd, β -AlNi, γ' -AlNi₃, AlNi₂Ti, Al₂Np, Al₃Np, AlP, AlPd, Al₂Pt, Al₂Pu, AlSb, AlSc, AlTh₂, Al₂Th, Al₂U, Al₃U, Al₂Y, Al₃Yb, AlZr₃, Al₂Zrなどが挙げられる。

【0011】Geを含有するものとしては、As₃GeLi₅, CoFeGe, CoGeMn, FeGe₂, Fe_{1.7}Ge, FeGeMn, FeGeNi, GeLi₅P₃, GeMg₂, GeMnNi, GeMo₃, β' -Ge₂Mo, GeNb₃, GeNi_{1.70}, GeNi₃, Ge₃Pu, Ge₃U, GeV₃などが挙げられる。Pbを含有するものとしては、AuPb₂, Au₂Pb, CaPb₃, IrPb, KPb₂, LaPb₃, β -LiPb, Mg₂Pb, PbPd₃, Pb₂Pd, Pb₂Pd₃, Pb₃Pr, PbPt, PbPu₃, Pb₂Rh, Pb₃U, PbV₃などが挙げられる。Siを含有するものとしては、As₃Li₅Si, BeSiZr, CoSi₂, β -Cr₃Si, Cu₃Mg₂Si, Fe₃Si, Li₅P₃Si, Mg₂Si, MoSi₂, Nb₃Si, NiSi₂, θ -Ni₂Si, β -Ni₃Si, ReSi₂, α -RuSi, SiTa₂, Si₂Th, Si₂U, β -Si₂U, Si₃U, SiV₃, Si₂W, SiZr₂などが挙げられる。

【0012】Snを含有するものとしては、AsSn, AuSn, CaSn₃, CeSn₃, CoCu₂Sn, Co₂MnSn, CoNiSn, CoSn₂, Co₃Sn₂, CrCu₂Sn, (Cr, Ni)Cu₂Sn, Cu₂FeSn, CuMgSn, Cu₂MnSn, Cu₄MnSn, (Cu, Ni)₃Sn, Cu₂NiSn, CuSn, FeSn₂, IrSn, IrSn₂, LaSn₃, MgNi₂Sn, Mg₂Sn, MnNi₂Sn, MnSn₂, Mn₂Sn, Mo₃Sn, Nb₃Sn, NdSn₃, NiSn, Ni₃Sn₂, PdSn, Pd₃Sn, Pd₃Sn₂, PrSn₃, PtSn, PtSn₂, Pt₃Sn, PuSn₃, RhSn, Rh₃Sn₂, RuSn₂, SbSn, SnTi₂, Sn₃U, SnV₃などが挙げられる。

【0013】Znを含有するものとしては、AgAsZn, β -AgZn, AsLiZn, AsNaZn, β -AuZn, CeZn, β' -CuZn, EuZn, LaZn, LiPZn, MgNiZn, MgZn₂, PrZn, Pt₃Zn, PuZn₂, Th₂Zn, TiZn₂, TiZn₃, Zn₂Zrなどが挙げられる。本発明の二次電池に用いる金属間化合物の組成は、金属間化合物を粉末のまま蛍光X線分析する、又は濃塩酸、熱濃硫酸、濃硝酸、王水などで粉末を溶解した水溶液をICP分析や原子吸光分析する事などにより同定できる。また、上記金属間化合物の組成にはないBやCoなどの他元素、又は他の化合物を10wt%未満であれば含有していてもよい。

【0014】本発明の二次電池に用いる金属間化合物は、各純元素を所定量秤量し混合した粉末又は粒状物を、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下で、電気炉又は高周波誘導加熱装置又はアーク熔解炉などで、融点以上沸点以下の温度まで加熱し溶解させ、その後固化させる事により得られる。その他に、還元拡散法を用いる事で、各酸化物から得ることもできる。また、低結晶性又は非晶質にしたい場合は、前記のように作製した結晶性の金属間化合物を高周波誘導加熱装置やプラズマジェット装置、赤外集中加熱装置などで熔融させ、公知の超急冷法を用いる。超急冷法としては、セラミックスプロセス（技報堂出版 1987）218-219頁記載のgun法、Hammer-Anvil法、slap法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスク式アトマイズ法、プラズマスプレー法、遠心急冷法、片ロール法、双ロール法、melt drag法などがある。特に片ロール法や双ロール法のような液体ロール急冷法では $10^5 \sim 10^6 \text{ K/sec}$ 、ガスアトマイズ法では $10^4 \sim 10^5 \text{ K/sec}$ の冷却速度が得られ、本発明の非晶質金属間化合物を容易に得ることができる。スパッタ法により薄膜状の非晶質金属間化合物を得ることも可能である。また、結晶性の金属間化合物をボールミルなどで機械的破壊を行う、または各純元素からの機械的合金化によっても低結晶性又は非晶質な金属間化合物の

作製が可能である。

【0015】以上のような方法で得られた、板状インゴット又は球状、フレーク状の粉末又はリボン状などの形態を有する金属間化合物を、公知の粉碎、分級、混合方法を用いる事により、微粉末状にし粒度分布を調整する。平均粒径としては、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。本発明の二次電池に用いる電極は、電極集電体上に電極合剤層が形成されたものを用いる。このような電極は、前記金属間化合物と結着剤、必要に応じて導電フィラーを混合した電極合剤を溶剤に分散させることにより得られた電極合剤スラリーを電極集電体に塗工し、その後乾燥して得る。また必要に応じて、ローラプレスを行う。

【0016】本発明の負極に用いる集電体としては特に限定されないが、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10\sim100\mu$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンやフッ素ゴムなどが望ましいが、特に制限されない。

【0017】また、活物質の電気抵抗が高い時は、導電性を上げるために導電フィラーを添加する事がある。導電フィラーとしては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料や、Cu、Fe、Tiなどの金属粉末を用いる。本発明の負極と組み合わせられる正極の活物質としては、化学組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属から選ばれる少なくとも1種を表し、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、 x 、 y 、 z は各々 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z < 0.10$ ）で表わされるリチウム含有金属酸化物を用いることができる。これらは電位が高く、電池として高電圧が得られ、またサイクル性が良好である。上記のMとしては、Co、Ni、Mnの単独、及びCo/Ni、Mn/Cr、Mn/Feの複合が特に好ましい。上記のNとしては、非遷移金属であれば特に制限はないが、Al、In、Snが好ましい。また、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表わされる金属酸化物も用いる事ができる。負極活物質がリチウムを含有している場合には、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 などの金属硫化物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MoO_3 などの金属酸化物を使用する事も可能である。

【0018】正極の集電体としては、Al、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10\sim100\mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる事ができるが、リチウム含有遷移金属酸化物のような4V級の電位を有する活物質を用いる場合には、Al製の金属製箔又は網を用

いる事が好ましい。本発明に用いられるリチウムイオン媒体としては、例えばリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液や、リチウム塩を高分子マトリックスに分散させた固体、或いはリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。前記有機溶媒は、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの直鎖カーボネートが必須成分として含有している事が望ましい。その他エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを含有していてもよい。これらの代表例としては、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiI 、 LiP 、 LiCl 、 LiBr 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などがあげられる。また、前記高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、及びその前駆体などを用いることができる。

【0019】また、正極と負極の間に、短絡防止のためのセパレータを設ける事ができる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの単独の微多孔膜、或はそれらを貼り合わせた膜や、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの不織布も単独で、或は上記微多孔膜と貼り合わせた膜を使用できる。

【0020】本発明の二次電池のその他構成要素として、端子、絶縁板、金属缶等の部品が用いられる事があ。また、本発明を図1に示すような電池缶として使用する場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチール、鉄、アルミニウムなどを用いる。電池の構造としては、特に限定されないが、正極、負極とセパレータを単層又は復層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極とセパレータをロール状に巻いた、図1に示す円筒状や、角形状電池などの形態が挙げられる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0022】

【実施例】

実施例1-A~1-N

負極活物質として、高結晶性の AlFe_3 、 AlNi_3 、 AlNi_2Ti 、 Mg_2Pb 、 PbV_3 、 GeMg_2 、 GeNi_3 、 Mg_2Si 、 NiSi_2 、 SiV_3 、 Mg_2Sn 、 Cu_2NiSn 、 MgZn_2 、 TiZn_2 （以下、各々活物質A~Nとする）を用いた例を示す。

【0023】高結晶性金属間化合物の作製

活物質A~Nの各純元素を量論比どおりに秤量し混合した粉末を、アルゴン雰囲気下にて電気炉で、表1に示す各温度で約2時間熱処理して後、ゆっくり冷却、固化させて、板状の金属間化合物を得た。この板状物をハンマーで砕いた粗粉を、サンプルミルにて粉末状にし、これを400メッシュで篩って平均粒径約9 μm の微粉末を得た。

【0024】X線回折

代表例として活物質Fについて、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折の測定結果を図2に示す。このように高結晶性の金属間化合物であり、 24.2° 付近に回折強度の一番強いピークが存在し、そのピークの半値幅は 0.16° であった。他の活物質についても同様に高結晶性である事を確認した。

【0025】組成分析

前記の金属間化合物を王水にて溶解させた水溶液をICP分析により組成分析を行ったところ、各活物質が上記組成どおりである事を確認した。

負極の作製

前記のように作製した金属間化合物42wt%、導電フィラーとして鱗片状黒鉛（ロンザ（株）社製KS6）4wt%、アセチレンブラック（電気化学工業（株）社製デンカブラック）2wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液（呉羽化学工業（株）社製クレハKFポリマー#9130をN-メチル-2-ピロリドンに固形分率13wt%で溶解した液、以下PVdF溶液）を36wt%、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）を16wt%を各々添加したものをスリーワンモーターにて混合、攪拌して電極合剤スラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である12 μm 厚の銅箔上に塗工、乾燥した後、150℃にてローラープレスを行なうと、負極集電体と負極合剤層からなる膜厚約30 μm の負極を得た。

【0026】正極の作製

平均粒径3 μm の LiCoO_2 100重量部に対し、導電剤としてグラファイト5重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを溶解したジメチルホルムアミド溶液（5重量%）100重量部を加え、混合、攪拌してスラ

リーを得た。そして、このスラリーを集電体である15 μm 厚のAl箔上に塗工、乾燥後、プレス成形する事で、集電体と正極合剤層からなる正極を作製した。

【0027】充放電評価

負極単独の性能をみるため、以下のように負極電位をコントロールしてサイクル評価を行った。上記のように得た正極と負極について、各々2.00 cm^2 と2.05 cm^2 に打ち抜き、集電体を溶接した各電極をポリエチレン製微多孔膜を介して向かい合うようにし、ガラス板及びクリップにて挟み込んだ。そして、正極及び負極の集電体を短絡しないようにガラス製試験セルの罎口クリップにはさんだ後、負極近傍にくるように参照極であるリチウム金属をセットした。一方、このガラス製試験セルの内部を減圧して十分水分を除去した後、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積割合で1:2の混合溶媒に1モル/リットルで電解質 LiPF_6 を溶解させた後、モレキュラーシーブスで脱水して電解液を液を、十分水分を除去した前記ガラス製試験セルに極低温度下で滴下し、十分含浸させた。

【0028】このようにして得た試験セルの充放電試験は、参照極からみた負極の電位をコントロールする事により行う。ここでいう充電とは負極がリチウムイオンを吸蔵する方向であり、逆に放電とはリチウムイオンを放出する方向である。なお、正極活物質は、負極のリチウムイオン吸蔵量をまかなえるだけ十分な量を塗布してある。充電は電流密度1 mA/cm^2 、10mV、24時間定電圧充電を行い、放電は電流密度1 mA/cm^2 の1.2V定電流カットオフ放電を行った。この結果及び使用した負極の合剤層体積から、1サイクル目の負極合剤層の単位体積当たりの放電量（以下、放電容量）、及び1サイクル目の放電容量を100%とした時の100サイクル目の放電容量の維持率（以下、容量維持率）を求めた。

【0029】比較例1-O~1-T

合金負極として、Al、Ge、Pb、Si、Sn、Znを用いた例を示す。各金属ないし半金属としては、高純度化学研究所社製の粉末を購入し、400メッシュで篩って得た微粉末を使用した。それ以外は、実施例1-A~1-Nと同じ方法で実験、評価を行った。

【0030】比較例1-U、V

炭素負極として、鱗片状黒鉛（（株）中越黒鉛工業所社製CX3000、以下黒鉛）及びニードルコークス（興和石油（株）社製、以下コークス）を用いた例を示す。各炭素材料47wt%、PVdF溶液36wt%、NMP17wt%を添加したものを混合、攪拌して得た電極合剤スラリーから負極を作製した事以外は、実施例1-A~1-Nと同じ方法で実験、評価を行った。

【0031】以上の結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

高結晶性金属間化合物					低結晶性又は非晶質な金属間化合物			
RunNo.	作製方法	放電容量	サイクル性		RunNo.	作製方法	放電容量	サイクル性
—	—	mAh/cm ²	%		—	—	mAh/cm ²	%
AlFe ₃	実施例1-A	電気炉(1600℃)	758	51	実施例3-A'	RS法	763	87
AlNi ₃	実施例1-B	電気炉(1600℃)	723	52	実施例2-B'	MA法	732	79
AlNi ₂ Ti	実施例1-C	電気炉(1700℃)	725	60	実施例3-C'	RS法	740	90
Mg ₂ Pb	実施例1-D	電気炉(700℃)	570	55	実施例2-D'	MA法	575	75
PbV ₃	実施例1-E	電気炉(1500℃)	565	53	実施例3-E'	RS法	571	86
GeMg ₂	実施例1-F	電気炉(950℃)	1883	51	実施例2-F'	MA法	1884	72
GeNi ₃	実施例1-G	電気炉(1600℃)	1010	49	実施例3-G'	RS法	1013	90
Mg ₂ Si	実施例1-H	電気炉(950℃)	1015	53	実施例2-H'	MA法	1101	74
NiSi ₂	実施例1-I	電気炉(1500℃)	1437	65	実施例3-I'	RS法	1450	91
SiV ₃	実施例1-J	電気炉(1950℃)	870	52	実施例3-J'	RS法	874	88
Mg ₂ Sn	実施例1-K	電気炉(700℃)	1073	60	実施例2-K'	MA法	1080	81
Cu ₂ NiSn	実施例1-L	電気炉(1600℃)	911	65	実施例3-L'	RS法	915	92
MgZn ₂	実施例1-M	電気炉(700℃)	813	47	実施例2-M'	MA法	820	74
TiZn ₂	実施例1-N	電気炉(800℃)	791	51	実施例3-N'	RS法	801	89
Al	比較例1-O	市販	1220	20				
Pb	比較例1-P	市販	2354	23				
Ge	比較例1-Q	市販	3250	27				
Si	比較例1-R	市販	3991	31				
Sn	比較例1-S	市販	3145	35				
Zn	比較例1-T	市販	2245	24				
黒鉛	比較例1-U	市販	380	97				
コークス	比較例1-V	市販	300	95				

【0033】このように、実施例1-A～1-NのAl, Ge, Pb, Si, Sn, Znを含有する金属間化合物を活性物質に用いた負極は、炭素負極に比べると遥かに放電容量が高く、また合金負極に比べるとサイクル特性が優れている事がわかる。

実施例2-B', D', F', H', K', M'

負極活性物質として、低結晶性のAlNi₃, Mg₂Pb, GeMg₂, Mg₂Si, Mg₂Sn, MgZn₂ (以下、各々活性物質B', D', F', H', K', M'とする)を用いた例を示す。

【0034】低結晶性金属間化合物の作製

低結晶性金属間化合物を得るために、機械的合金化(MA法)という製造法を用いた。MA法について具体的に説明すると、活性物質B', D', F', H', K', M'の各構成元素を量論比どおりに秤量し混合した粉末5gを、直径25mmのステンレスボール8個とともに内容積500cm³のステンレスボールミルにアルゴン雰囲気下に入れ、回転ボールミルを2週間行った。ボールミル後に得られた粉末を400メッシュで篩い、平均粒径約9μmの微粉末を得た。代表例として活性物質F'について、CuKα線を用いたX線回折の測定結果を図3に示す。このように低結晶性の金属間化合物であり、2θ・1°付近に回折強度の一番強いピークが存在し、そのピークの半値幅は0.66°であった。他の活性物質についても同様に低結晶性である事を確認した。その後の実験及び評価は実施例1-A～1-Nと同じ方法で行った。

【0035】実施例3-A', C', E', G', I', J', L', N'

負極活性物質として、非晶質のAlFe₃, AlNi₂Ti, PbV₃, GeNi₃, NiSi₂, SiV₃, Cu₂NiSn, TiZn₂ (以下、各々活性物質A', C', E', G', I', J', L', N'とする)を用いた例を示す。

非晶質金属間化合物の作製

非晶質金属間化合物を得るために、高周波誘導加熱-片ロール型超急冷装置を用いた(以下、RS法)。高周波電源はトランジスターインバーター方式で、出力3KW、周波数200KHzである。片ロールは銅製で、寸法は直径200mm、幅20mmであり、またロール駆動方式はマグネットカップリングで、回転数3000rpmで運転を行った。実施例1-A～1-Nで示したのと同じ製法で作製した各高結晶性金属間化合物10gを上記RS法にてアルゴン雰囲気下で超急冷凝固させ、リボン状の物質を得た。これをサンプルミルにて粉末状にし、さらに400メッシュで篩って平均粒径約9μmの活性物質A', C', E', G', I', J', L', N'を得た。CuKα線を用いたX線回折の測定を行い、非晶質である事を確認した。その後の実験及び評価は実施例1-A～1-Nと同じ方法で行った。以上の結果を表1に示す。

【0036】実施例2, 3のAl, Ge, Pb, Si, Sn, Znを含有する低結晶性又は非晶質な金属間化合物を負極活性物質に用いた方が、実施例1の高結晶性金属間化合物を用いたものよりも容量維持率が高く、サイクル特性が優れていて、より望ましい事がわかる。

【0037】

【発明の効果】Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znを

含有する金属間化合物を活性物質に用いた負極は、炭素負極に比べ放電容量が遥かに高く、また合金負極に比べるとサイクル特性が優れている。従って、本発明の二次電池は、炭素負極を用いた現状の二次電池よりも遥かに高容量、高エネルギー密度であり、かつ合金負極を用いた二次電池よりも良好なサイクル特性を有している。また、低結晶性又は非晶質な金属間化合物を負極活性物質に用いる事でより良好なサイクル特性を得る事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。

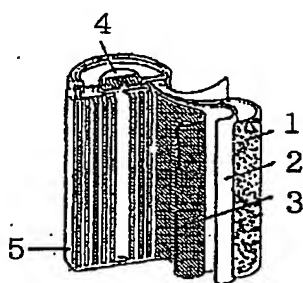
【図2】高結晶性金属間化合物 GeMg_2 のX線回折の結果である。

【図3】低結晶性金属間化合物 GeMg_2 のX線回折の結果である。

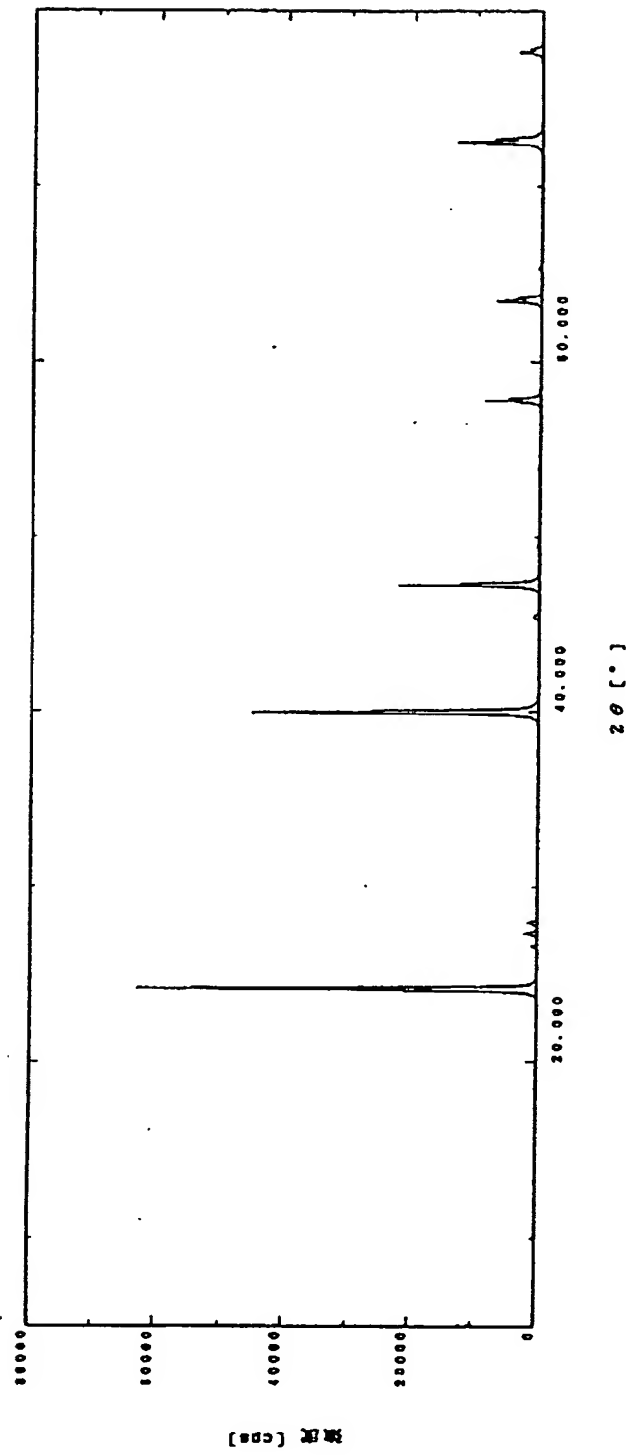
【符号の説明】

- 1…負極
- 2…セパレータ
- 3…正極
- 4…正極端子
- 5…電池容器（負極端子）

【図1】



【図2】



【図3】

